

Reaktionen von 1,3,5-Triazin-Betainen mit Inaminen und einem Keten-Derivat

Hans Gotthardt* und Joachim Blum

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität Wuppertal,

Gaubstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 15. Februar 1988

Die Reaktionen der Triazinium-olate **3** oder **5** mit den Inaminen **12a, b** liefern über eine Cycloaddition die neuen Betaine **11** bzw. **13**. Demgegenüber vereinigt sich **7** oder **14** mit **12a** durch Umprotonierung zu den Triazindion-Abkömmlingen **17** bzw. **18**, während das Betain **3** mit dem Keten-Derivat **19** unter Ringöffnung zum Allophanoylessigsäureester-Derivat **23** reagiert.

Reactions of 1,3,5-Triazine Betaines with Ynamines and a Ketene Derivative

Cycloaddition reactions of the triazinium-olates **3** or **5** with the ynamines **12a, b** lead to novel betaines **11** or **13**, respectively. In contrast to this, **7** or **14** combines with **12a** to produce after a proton shift the triazinedione derivatives **17** or **18**, respectively, whereas the betaine **3** reacts with the ketene derivative **19** with ring-opening to give the allophanoylactic ester derivative **23**.

Im weiteren Verlauf unserer Studien über den Mechanismus und das synthetische Potential 1,4-Dipolarer Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidin-4-olaten¹⁻³⁾, 6-Oxo-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olaten⁴⁾ und 6-Oxo-6H-1,3-thiazin-3-ium-4-olaten⁴⁾ untersuchten wir auch das Reaktionsverhalten von 4,5-Dihydro-4-oxo-1,3,5-triazin-1-ium-2-olat-Vertretern gegenüber elektronenreichen CC-Mehrfachbindungssystemen. Über die dabei beobachteten Reaktionsabläufe wird hier berichtet.

1. Synthese der 1,3,5-Triazinium-olate **3**, **5** und **7**

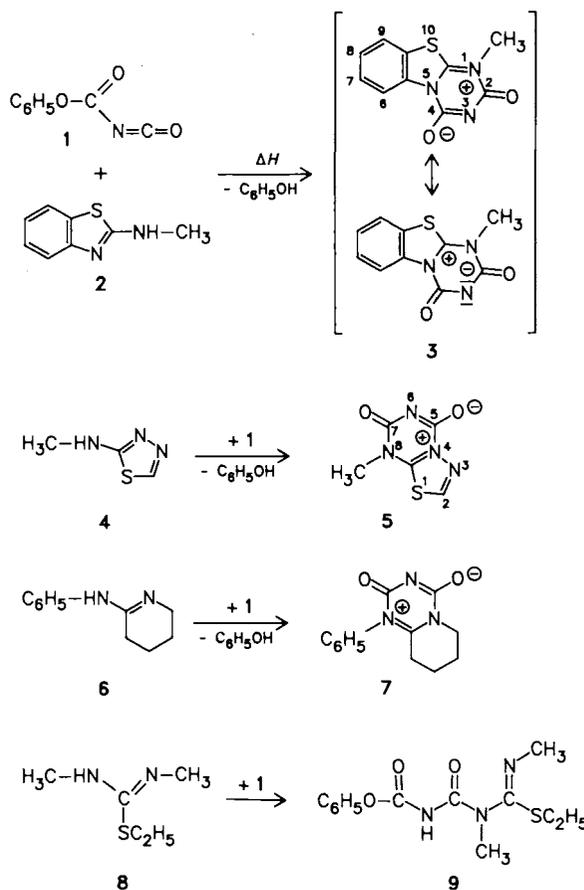
Versuche, neue 1,3,5-Triazinium-olate durch Umsetzung von N^1 , N^2 -disubstituierten Amidinen mit (Chlorcarbonyl)isocyanat zu synthetisieren, schlugen fehl. Hierbei bildeten sich lediglich deren Hydrochloride, aus denen zwar durch Deprotonierung das mesomere Betain freigesetzt werden kann, jedoch ist eine Isolierung und Reinigung der Betaine wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit mit Schwierigkeiten verbunden.

Demgegenüber führen die Reaktionen entsprechender Amidine mit (Phenoxycarbonyl)isocyanat (**1**) in Anlehnung an Lit.⁵⁻⁸⁾ erfolgreich zu den gewünschten Zielverbindungen.

So liefert 4stündiges Rückflußerhitzen von 2-(Methylamino)benzothiazol (**2**) in Gegenwart von 1.1 Moläquivalenten **1** in Toluol unter Pyridin-Katalyse in 85proz. Ausbeute das farblose 1-Methyl-2-oxo-2H-1,3,5-triazino[2,1-b]-benzothiazol-1-ium-4-olat (**3**) mit Zers.-P. 256–257°C.

Analog setzt sich **1** mit 2-(Methylamino)-1,3,4-thiadiazol (**4**) oder 2-Anilino-tetrahydropyridin **6** zu den bicyclischen 1,3,5-Triazinium-olaten **5** bzw. **7** um, während S-Ethyl- N,N' -dimethylisothioharnstoff (**8**) mit **1** lediglich den Allophan-säure-phenylester **9** ergibt. Obwohl von einer Verbindung vom Typ **9** – jedoch mit einem anderen Substitutionsmuster – bekannt ist, daß sie beim Erhitzen in das entsprechende 1,3,5-Triazinium-olat übergeht⁸⁾, erleidet **9** selbst in siedendem Diglyme keinen Ringschluß zum erwarteten 6-Ethylthio-substituierten Betain.

Die Triazinium-olate **3**, **5** und **7** sind farblose bis blaßgelbe Verbindungen, die in Einklang mit dem Betain-Charakter hohe Zer-



setzungspunkte aufweisen und darüber hinaus in den üblichen chemisch inerten organischen Solvenzien schwerlöslich sind.

Wie bei den konstitutionell verwandten 2-Oxo-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-1-ium-4-olaten⁹⁾ bietet auch **3** im ¹H-NMR-Spektrum als Besonderheit die Aromaten-6H-Resonanz infolge der Entschirmung durch die 4-ständige Carbonylgruppe tiefelfverschieben als Multiplett bei $\delta = 8.67-8.78$. Und im Massenspektrum zeigen **3** und **5** als gemeinsame Fragment-Ionen $[M - C_2NO_2]^+$ und $C_2NO_2^+$, wogegen **7** bei der Elektronenstoßanregung hauptsächlich C_6H_5N abspaltet, wie die Schlüsselfragmente $[M - C_6H_5N]^+$ und

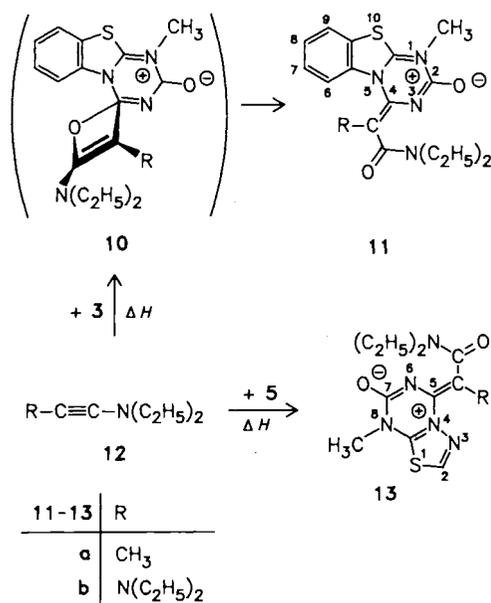
$C_6H_5N^+$ nahelegen. Darüber hinaus stimmen alle weiteren spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) mit den skizzierten Konstitutionen überein.

2. Reaktionen der Triazinium-olate 3 und 5 mit Inaminen 12

Wie die zweite Grenzformel von 3 veranschaulicht, beinhalten die Triazinium-olate formal einen maskierten 1,4-Dipol, der in Analogie zu den konstitutionell verwandten Pyrimidinium-olaten¹⁻³⁾ mit 2π -Systemen zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition befähigt sein sollte. Über solche Cycloadditionen in der Triazinium-olat-Reihe wurde unseres Wissens noch nicht berichtet.

Beim Versuch, die Triazinium-olate 3 und 5 mit Inaminen vom Typ 12 einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition zu unterwerfen, isolierten wir zwar laut Elementaranalysen und Massenspektren 1:1-Addukte, jedoch entpuppten sich ihre Konstitutionen nicht als die erwarteten [4+2]-Cycloaddukte, sondern überraschend als Verbindungen mit Betain-Charakter.

So ergeben die Reaktionen der Inamine 12a oder 12b mit dem Triazinium-olat 3 bei 100–120°C in 69- bzw. 81proz. Ausbeute die neuen Betaine 11a bzw. 11b mit charakteristischen IR-Banden bei 1675, 1621, 1594 und 1580 bzw. 1720, 1616 und 1540 cm^{-1} .



Auch das bicyclische Triazinium-olat 5 vereinigt sich mit den Inaminen 12a, b zu den Betainen 13a bzw. 13b, die im IR-Spektrum C=X-Banden bei 1672, 1635 und 1577 bzw. 1717, 1619 und 1529 cm^{-1} aufweisen.

Besonders auffallend ist hier die beobachtete Verschiebung der C=O-Bande nach 1720–1717 sowie das Auftreten einer sehr intensiven Bande bei 1540–1529 cm^{-1} , wenn man von 11a oder 13a zu dem in 11b bzw. 13b realisierten Substitutionsmuster übergeht. Möglicherweise ist die in den Betainen vom Typ b bei kleineren Wellenzahlen auftretende intensive Absorption der exocyclischen Amid-I-Bande zuzuordnen, was für eine Verdrihlung der [(Diethylamino)(diethylcarbamoyl)methylen]-Gruppe aus der Ringebene und darüber hinaus für einen geringen CO-Doppelbin-

dungscharakter in der Amidgruppe sprechen würde. Dies ist auch in Einklang mit der Verschiebung der Ring-C=O-Bande nach höheren Wellenzahlen, da der Schwerpunkt der negativen Ladung in den Betainen vom Typ b dann auf dem Sauerstoff der exocyclischen Amidgruppe zu liegen käme.

Aus den ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren von 13a, b folgt nicht nur der im Formelbild skizzierte Angriffsort des Inamins am Betain, sondern im Falle der Reaktion des bindungsunsymmetrischen Inamins 12a auch die realisierte Angriffsrichtung. So erscheint in Übereinstimmung mit den Konstitutionen 13a, b die ¹³C-7-Resonanz als Quartett bei $\delta = 169.4$ bzw. 150.8, während der exocyclische Amidkohlenstoff von 13a als Multipllett bei 158.4 bzw. der von 13b als Quintett bei 159.9 absorbiert. Weiterhin fehlt in den ¹H-NMR-Spektren von 11a, b die in 3 vorhandene Tieffeldresonanz des aromatischen 6-H-Wasserstoffs, was ein weiteres Indiz für eine Reaktion des Inamins an der 4-C=O-Gruppe von 3 ist.

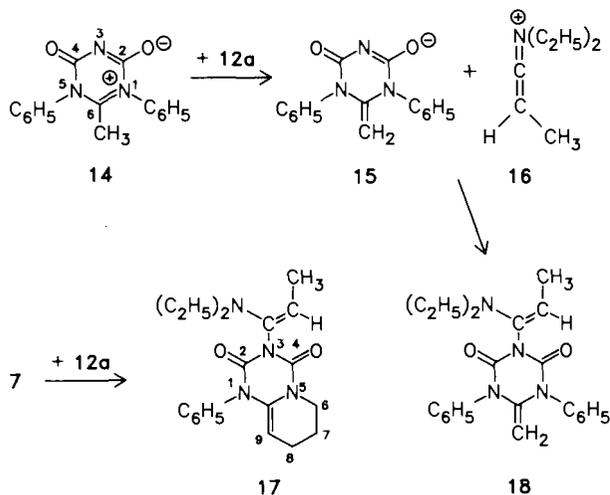
Die beobachtete 11- bzw. 13-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch eine formale – vermutlich zweistufig ablaufende – [2+2]-Cycloaddition des Inamins an die Carbonylgruppe der entsprechenden Triazinium-olate zu einem instabilen Spiro-oxet-Derivat beispielsweise vom Typ 10, das unter Konrotation elektrocyclische Ringöffnung zu den isolierten Betainen erleidet. Eine analoge Reaktion von 12b hatten wir schon früher in der Pyrimidinium-olat-Reihe beobachtet⁹⁾. Dort fiel jedoch ein nicht auftrennbares E/Z-Isomerengemisch an, während in den hier beschriebenen Fällen jeweils nur ein Stereoisomeres gebildet wird. Darüber hinaus sind Reaktionen von Inaminen mit reaktiven Carbonylverbindungen, die über Oxet-Zwischenstufen nach einer analogen Sequenz ablaufen, bekannt¹⁰⁾.

Eine Entscheidung über die Frage der E/Z-Zugehörigkeit der Betaine 11 und 13 erlaubt ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 13a und b unter Heranziehung ihrer Molekülmodelle. So erscheint die ¹H-Resonanz der NCH₂-Gruppe von 13a bei $\delta = 3.32$ als scharfes Quartett, während 13b die Resonanzen der beiden NCH₂-Gruppen als zwei Quartetts bei 2.98 und 3.92 aufweist, wobei die nach niedriger magnetischer Feldstärke verschobenen Quartett-Resonanzen den Diethylcarbamoyl-Gruppen von 13 entstammen. Da jedoch nur das Quartett bei $\delta = 2.98$ eine deutliche Linienverbreiterung zeigt, deren Ursache in einer Rotationshinderung der Diethylamino-Gruppe in 13b zu suchen ist, leiten wir in Einklang mit Modellbetrachtungen für die exocyclische C-5-Doppelbindung die in Formel 13 skizzierte Stereochemie ab. Eine analoge Betrachtung führt für 11a, b zu dem gleichen Ergebnis.

3. Reaktionen der Triazinium-olate 7 und 14 mit dem Inamin 12a

Anders als oben berichtet verhalten sich Triazinium-olate vom Typ 14, die in 6-Stellung noch einen Substituenten mit direkt gebundenen aliphatischen Wasserstoffatomen aufweisen, gegenüber dem Inamin 12a. Auch in diesen Fällen beobachtet man keine Cycloadditionen, sondern ein ähnliches Verhalten, wie es bereits bei Reaktionen von 12a mit analog substituierten Pyrimidinium-4-olaten aufgefunden worden ist¹¹⁾.

Nach 15minütigem Erhitzen einer Suspension aus dem 6-Methyl-4-oxo-1,3,5-triazin-1-ium-2-olat 14 und 1.8-Mol-äquivalenten 12a in Toluol auf 100°C fällt das 6-Methylen-



1,3,5-triazin-2,4-dion-Derivat **18** (76%) an, das im IR-Spektrum C=O-Banden bei 1732 und 1686 cm^{-1} aufweist. Die gleiche Reaktion, jedoch in Acetonitril ausgeführt, liefert ebenfalls nur **18**. Dieser letzte Befund steht auf den ersten Blick im Gegensatz zu den Ergebnissen in der Pyrimidinium-4-olat-Reihe, wo der Lösungsmittelwechsel von Toluol nach Acetonitril mit einer tiefgreifenden Änderung in der Produktkonstitution verbunden ist; in diesem Fall kommt es nämlich zur Bildung eines Allen-Derivats¹¹⁾. Jedoch wird in siedendem Acetonitril das Allen-Derivat nur dann gebildet, wenn das eingesetzte Pyrimidinium-4-olat am Reaktionszentrum zwischen den beiden exocyclischen Sauerstoffatomen einen Substituenten mit sterischer Hinderung besitzt¹¹⁾, was in den Betainen vom Typ **14** wegen des in 3-Position befindlichen Stickstoffatoms nicht möglich ist. Die Bildung eines Allen-Derivats ist hier somit nicht zu erwarten.

Die Konstitution **18** folgt zweifelsfrei aus den ¹H-NMR-Daten. So erscheint beispielsweise das Dublett einer CH₃-Gruppe bei $\delta = 1.72$, während die Resonanz des benachbarten olefinischen Protons eine Quartettaufspaltung bei 5.12 aufweist, und die Wasserstoffe der 6-Methylen-Gruppe absorbieren als scharfes Singulett bei 3.03.

Wie in der Pyrimidinium-4-olat-Reihe¹¹⁾ geht der **18**-Bildung offenbar eine durch das relativ basische Inamin **12a** ausgelöste Deprotonierung des Triazinium-olats **14** unter Bildung des Anions **15** und des protonierten Inamins **16**

voraus. Anschließender Angriff des elektrophilen Kohlenstoffs von **16** am nucleophilen Stickstoff von **15** führt zur isolierten Verbindung **18**. Einen der **18**-Bildung entsprechenden Reaktionsabschluß beobachtete man auch bei der Umsetzung von **14** mit dem elektronenarmen Acetylendi-carbonsäure-dimethylester in siedendem Xylol⁶⁾.

Der Versuch, die Acidität der Protonen an der 6-CH₃-Gruppe von **14** durch Ethyldiisopropylamin-katalysierten H/D-Austausch nachzuweisen, führte jedoch nicht zum Erfolg, da **14** nach D₂O-Zusatz rasch hydrolysiert. Bei den hydrolysestabileren Pyrimidinium-4-olaten gelang dagegen dieser H/D-Austausch¹¹⁾.

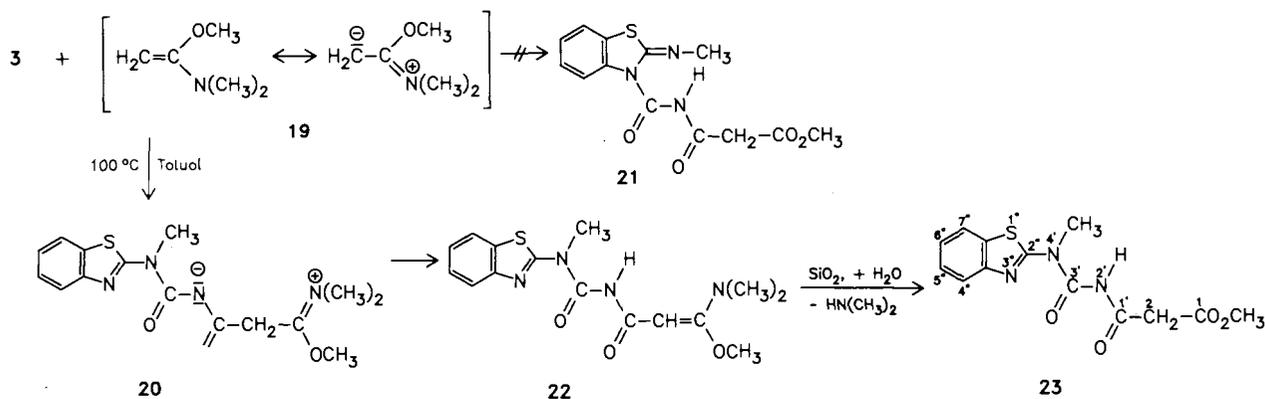
In gleicher Weise reagiert das bicyclische Triazinium-olat **7** mit dem Inamin **12a** zu **17**, das wie **18** im Massenspektrum neben dem korrekten Molekül-Ion noch die Schlüsselfragment-Ionen $[M - C_7H_{14}N]^+$ und $C_7H_{14}N^+$ aufweist. Weitere, die Konstitution **17** belegende spektroskopische Daten s. Exp. Teil.

4. Reaktion von **3** mit dem Keten-Derivat **19**

Einen völlig anderen Reaktionsverlauf bietet die Umsetzung des Betains **3** mit dem Keten-Derivat **19** in Toluol bei 80°C. In diesem Fall liefert die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes 35% Allophanoylessigsäureester **23**, der im IR-Spektrum relevante Banden bei 3285 cm^{-1} (NH), 1739 (Ester-C=O), 1709 und 1686 (C=O) aufweist.

Neben einer korrekten Elementaranalyse bietet **23** zwei die Konstitution belegende NMR-Spektren. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die Resonanzen der NCH₃-, OCH₃- und CH₂-Gruppe als Singulets im erwarteten Bereich, und im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen von C-2' und 3'-C=O als Quartetts, während die Absorptionen der Carbonylkohlenstoffe C-1' und C-1 als Triplett bzw. Triplets von Quartett auftreten. Diese Kopplungsaufspaltungsmuster sind nur mit Formel **23**, nicht dagegen mit dem Konstitutionsisomeren **21** in Einklang.

Für die beobachtete **23**-Bildung machen wir im Primärschritt einen nucleophilen Angriff des Keten-Derivats **19** am Betain **3** verantwortlich, der nicht in 2-Stellung — in diesem Fall wäre das Konstitutionsisomere **21** zu erwarten —, sondern in der 4-Position von **3** erfolgt. Anschließende Ringöffnung ergibt das aromatische Benzothiazol-Derivat in Form des Zwitterions **20**, in dem unter Protonenverschie-



bung ein Ladungsausgleich zu **22** stattfindet. Im Zuge der chromatographischen Aufarbeitung spaltet schließlich **22** nach vorheriger Wasseraddition in Dimethylamin und den isolierten Allophanoylessigsäureester **23**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch der *Bayer AG*, der *Hoechst AG* und der *BASF AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 1420. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. — ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 390 (90 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AC 250 (62.896 MHz), δ = 0.00 für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell MFB-595 der Fa. Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck, Fließmittel Toluol/Essigester (1:1). — Die Darstellung der Betaine sowie die Umsetzungen mit Inaminen werden in absol. Lösungsmitteln und unter Stickstoff-Schutz durchgeführt. Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit sollte (Phenoxycarbonyl)isocyanat^{7,12} (**1**) rasch weiterverarbeitet werden.

1-Methyl-2-oxo-2H-1,3,5-triazino[2,1-b]benzothiazol-1-ium-4-olat (**3**): Eine Lösung aus 3.28 g (20.0 mmol) 2-(Methylamino)benzothiazol (**2**) in 150 ml Toluol wird nach Zusatz von 5 Tropfen Pyridin in einem Guß mit 3.60 g (22.1 mmol) **1**^{7,12} versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Absaugen bei Raumtemp. und Waschen mit Toluol und Ether ergeben 3.96 g (85%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 256–257°C. — IR (KBr): 1732 cm⁻¹ und 1675 (C=O), 1609 und 1585 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.52 (s; 3H, NCH₃), 7.08–7.87, 8.13–8.25 und 8.67–8.78 (3 m; 4H, *o*-disubst. C₆H₄). — MS: *m/z* (%) = 233 (49) [M⁺], 176 (8) [M – CH₃NCO], 163 (100) [M – C₂NO₂], 136 (32), 109 (15), 70 (17) [C₂NO₂⁺].

C₁₀H₇N₃O₂S (233.3) Ber. C 51.49 H 3.03 N 18.02
Gef. C 51.34 H 3.08 N 17.84

7,8-Dihydro-8-methyl-7-oxo-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-4-ium-5-olat (**5**): Analog erhält man aus 4.26 g (37.0 mmol) 2-(Methylamino)-1,3,4-thiadiazol¹³ (**4**), 300 ml Toluol, 10 Tropfen Pyridin, 300 ml Toluol und 6.52 g (40.0 mmol) **1**^{7,12} [3 h, 100°C (Bad)] 5.10 g (75%) blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 148–150°C. — IR (KBr): 1730 cm⁻¹ und 1634 br. (C=O), 1592 (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 251 nm (3.86), 290 (sh, 3.08). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.55 (s; 3H, NCH₃), 8.94 (s, br.; 1H, 2-H). — MS: *m/z* (%) = 184 (5) [M⁺], 114 (18) [M – C₂NO₂], 94 (100), 91 (27), 70 (24) [C₂NO₂⁺], 66 (48), 65 (34), 59 (38), 40 (24), 39 (53), 36 (46).

C₅H₄N₄O₂S (184.2) Ber. C 32.61 H 2.19 N 30.42
Gef. C 32.88 H 2.35 N 30.22

6,7,8,9-Tetrahydro-2-oxo-1-phenyl-2H-pyrido[1,2-a]-1,3,5-triazin-1-ium-4-olat (**7**): In gleicher Weise ergeben 1.74 g (9.99 mmol) 2-Anilino-3,4,5,6-tetrahydropyridin¹⁴ (**6**), 60 ml Toluol, 3 Tropfen Pyridin und 1.80 g (11.0 mmol) **1**^{7,12} [4 h, 120°C (Bad)] 2.21 g (91%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 265–267°C. — IR (KBr): 1717 cm⁻¹, 1690 und 1658 (C=O), 1595 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.47–2.17 (m; 4H, CH₂-7,8), 3.20–3.47 (m; 2H, CH₂-9), 3.57–3.76 (m; 2H, CH₂-6), 7.13–7.56 (m; 5H, C₆H₅). — MS: *m/z* (%) = 243 (68) [M⁺], 242 (100) [M – H], 199 (22), 171 (19), 166 (23) [M – C₆H₅], 152 (15) [M – C₆H₅N], 130 (24), 91 (36) [C₆H₅N⁺], 77 (60) [C₆H₅⁺], 51 (25).

C₁₃H₁₃N₃O₂ (243.3) Ber. C 64.18 H 5.39 N 17.28
Gef. C 64.27 H 5.48 N 17.05

4-[(Ethylthio)(methylimino)methyl]-4-methylallophanensäurephenylester (**9**): Aus 1.80 g (13.6 mmol) *S*-Ethyl-*N,N'*-dimethylisothioharnstoff¹⁵ (**8**), 80 ml Toluol, 3 Tropfen Pyridin und 2.45 g (15.0 mmol) **1**^{7,12} [20 min, 120°C (Bad)] erhält man 3.20 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 160–162°C. — IR (KBr): 3190 cm⁻¹ (NH), 1722 (Ester-C=O), 1676 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, *J* = 7.0 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.43 (q, *J* = 7.0 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.13 (s; 6H, 2 NCH₃), 6.80–6.97 (m; 2H, Aromaten-H), 7.05–7.40 (m; 3H, Aromaten-H), 8.23–8.40 (s, br.; 1H, NH).

(4E)-4-[1-(Diethylcarbamoyl)ethyliden]-1-methyl-4H-1,3,5-triazino[2,1-b]benzothiazol-1-ium-2-olat (**11a**): 0.470 g (2.02 mmol) **3**, 0.360 g (3.24 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin¹⁶ (**12a**) und 20 ml Toluol ergeben nach 10 min Erhitzen auf 120°C (Bad) und Kristallisieren des Eindampfrückstands 0.480 g (69%) farblose Nadeln mit Schmp. 166–167°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1675 w, cm⁻¹, 1621 s, 1594 m und 1580 s (C=O, C=N, C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 [t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 2.00 (s; 3H, CH₃), 3.34 [q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 3.90 (s; 3H, NCH₃), 7.13–7.50 (m; 2H, Aromaten-H), 7.70–7.88 (m; 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.5 (q, ¹J_{CH} = 129.15 Hz; 1C, CH₃), 13.5 [qt, ¹J_{CH} = 126.70, ²J_{CH} = 2.92 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂], 33.8 (q, ¹J_{CH} = 142.83 Hz; 1C, NCH₃), 44.1 [tq, ¹J_{CH} = 137.41, ²J_{CH} = 3.98 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂], 96.7 (m; 1C, C-10a), 120.8 (dddd, ¹J_{CH} = 163.12, ³J_{CH} = 8.00, ²J_{CH} = 1.5 Hz; 1C, C-8), 121.1 (dddd, ¹J_{CH} = 161.06, ³J_{CH} = 7.85, ²J_{CH} = 1.8 Hz; 1C, C-7), 123.6 (dd, ¹J_{CH} = 160.78, ³J_{CH} = 7.82 Hz; 1C, C-9), 125.7 (dd, ¹J_{CH} = 159.43, ³J_{CH} = 7.97 Hz; 1C, C-6), 134.4 (ddd, ³J_{CH} = 9.87, 6.35, ²J_{CH} = 1.19 Hz; 1C, C-9a), 148.5 (dd, ³J_{CH} = 9.46, 6.55 Hz; 1C, C-5a), 153.2 (q, ³J_{CH} = 2.65 Hz; 1C, C-4), 158.4 [qtt, ³J_{CH} = 4.9, 4.2 Hz; 1C, (C₂H₅)₂NC=O], 159.5 (q, ²J_{CH} = 2.64 Hz; 1C, CH₃C=), 169.7 (q, ³J_{CH} = 3.76 Hz; 1C, C-2). — MS: *m/z* (%) = 344 (7) [M⁺], 181 (100) [C₉H₁₃N₂O₂⁺], 98 (44), 83 (13), 56 (29) [C₂H₂NO⁺].

C₁₇H₂₀N₄O₂S (344.5) Ber. C 59.28 H 5.85 N 16.27
Gef. C 59.07 H 5.80 N 16.42

(4Z)-4-[(Diethylamino)(diethylcarbamoyl)methylen]-1-methyl-4H-1,3,5-triazino[2,1-b]benzothiazol-1-ium-2-olat (**11b**): Analog erhält man aus 0.700 g (3.00 mmol) **3**, 0.700 g (4.17 mmol) Bis(diethylamino)ethin¹⁷ (**12b**) und 30 ml Toluol [15 min, 100°C (Bad)] 0.980 g (81%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 104–105°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1720 s, cm⁻¹, 1616 s und 1540 s (C=O, C=N, C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 217 nm (4.48), 278 (4.34), 298 (4.31), 315 (sh, 4.23). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 [t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.25 [t, *J* = 7.0 Hz; 6H, (CH₃CH₂)₂NCO], 2.98 [q, br., *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 3.87 (s; 3H, NCH₃), 3.98 [q, *J* = 7.0 Hz; 4H, (CH₃CH₂)₂NCO], 7.12–7.48 (m; 2H, 7-, 8-H), 7.65–7.85 (m; 2H, 6-, 9-H). — MS: *m/z* (%) = 401 (38) [M⁺], 373 (45) [M – C₂H₄], 344 (61) [M – CH₃NCO], 289 (58), 210 (100) [C₁₁H₂₀N₃O⁺], 191 (67) [C₉H₇N₂OS⁺], 164 (42), 163 (39) [C₈H₇N₂S⁺], 150 (50), 137 (67), 100 (46) [(C₂H₅)₂NCO⁺], 84 (43), 72 (30) [N(C₂H₅)₂⁺], 56 (51) [C₂H₂NO⁺].

C₂₀H₂₇N₅O₂S (401.5) Ber. C 59.82 H 6.78 N 17.44
Gef. C 59.73 H 6.79 N 17.56

(5E)-5-[1-(Diethylcarbamoyl)ethyliden]-5,8-dihydro-8-methyl-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-4-ium-7-olat (**13a**): 0.920 g (5.00 mmol) **5**, 1.11 g (10.0 mmol) **12a**¹⁶ und 50 ml Toluol [40 min, 100°C (Bad)] liefern 1.10 g (75%) blaßgelbe, derbe Spieße mit Schmp. 178–179°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1672 m, cm⁻¹, 1635 s und 1577 s (C=O, C=N). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 200 nm (4.21), 260 (4.17), 287 (4.22). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 [t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.93 (s; 3H, CH₃), 3.32 [q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 3.86 (s; 3H, NCH₃), 8.80 (s; 1H, 2-H). —

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.4$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 129.26$ Hz; 1 C, CH_3), 13.5 [qt, $^1J_{\text{CH}} = 126.77$, $^2J_{\text{CH}} = 2.89$ Hz; 2 C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 33.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 143.20$ Hz; 1 C, NCH_3), 44.1 [qt, $^1J_{\text{CH}} = 137.59$, $^2J_{\text{CH}} = 4.09$ Hz; 2 C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 96.2 (qd, $^3J_{\text{CH}} = 6.42$, 0.9 Hz; 1 C, C-8a), 150.7 (d, $^1J_{\text{CH}} = 207.12$ Hz; 1 C, C-2), 152.8 (q, $^3J_{\text{CH}} = 2.70$ Hz; 1 C, C-5), 158.4 [m; 1 C, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}=\text{O}$], 160.7 (m; 1 C, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 169.4 (q, $^3J_{\text{CH}} = 3.79$ Hz; 1 C, C-7). – MS: m/z (%) = 295 (14) [M^+], 267 (6) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$], 252 (6) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3$], 181 (66), 155 (81), 140 (85), 100 (18) [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}^+$], 98 (45), 83 (100), 72 (18) [$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$], 56 (61) [$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ (295.4) Ber. C 48.80 H 5.80 N 23.71
Gef. C 48.66 H 5.89 N 23.59

(5*Z*)-5-[(Diethylamino)(diethylcarbamoyl)methylen]-5,8-dihydro-8-methyl-1,3,4-thiadiazolo[3,2-*a*] [1,3,5]triazin-4-ium-7-olat (**13b**): 1.30 g (7.06 mmol) **5**, 1.77 g (10.5 mmol) **12b**¹⁷⁾ und 70 ml Toluol [20 min, 90°C (Bad)] ergeben nach SC ($R_f = 0.42$) 1.18 g (47%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 138–139°C (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 1717 s, cm^{-1} , 1705 sh, s, 1619 s und 1529 s (C=O, C=N). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 224 nm (4.14), 269 (4.34), 313 (4.07). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ [t, $J = 7.3$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.23 [t, $J = 6.9$ Hz; 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCO}$], 2.98 [q, br., $J = 7.3$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3.90 (s; 3H, NCH_3), 3.92 [q, $J = 6.9$ Hz; 4H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCO}$], 8.83 (s; 1H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.0$ [qt, $^1J_{\text{CH}} = 125.31$, $^2J_{\text{CH}} = 3.20$ Hz; 2 C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 13.7 [qt, $^1J_{\text{CH}} = 126.66$, $^2J_{\text{CH}} = 3.15$ Hz; 2 C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCO}$], 35.3 (q, $^1J_{\text{CH}} = 143.51$ Hz; 1 C, NCH_3), 44.7 [qt, $^1J_{\text{CH}} = 138.24$, $^2J_{\text{CH}} = 4.17$ Hz; 2 C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 46.6 [qt, $^1J_{\text{CH}} = 134.37$, $^2J_{\text{CH}} = 3.69$ Hz; 2 C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCO}$], 96.9 (qd, $^3J_{\text{CH}} = 3.7$, 3.7 Hz; 1 C, C-8a), 148.8 (d, $^1J_{\text{CH}} = 209.05$ Hz; 1 C, C-2), 150.8 (q, $^3J_{\text{CH}} = 2.76$ Hz; 1 C, C-7), 157.1 (s; 1 C, C-5), 159.9 [quint, $^3J_{\text{CH}} = 3.41$ Hz; 1 C, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}=\text{O}$], 160.7 (m; 1 C, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}=\text{O}$). – MS: m/z (%) = 352 (41) [M^+], 324 (48) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$], 296 (19) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2\text{NO}$], 295 (65) [$\text{M} - \text{CH}_3\text{NCO}$], 240 (48), 210 (43) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}^+$], 167 (100) [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$], 137 (67), 100 (43) [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}^+$], 84 (11), 74 (18), 72 (20) [$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$], 69 (26), 56 (21) [$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (352.5) Ber. C 51.12 H 6.86 N 23.85
Gef. C 51.05 H 6.98 N 24.04

(*E*)-3-[1-(Diethylamino)-1-propenyl]-7,8-dihydro-1-phenyl-6-Hyridin-1,2-*a*]-1,3,5-triazin-2,4(1*H*,3*H*)-dion (**17**): Aus 0.490 g (2.01 mmol) **7**, 0.360 g (3.24 mmol) **12a**¹⁶⁾ und 20 ml Toluol [40 min, 120°C (Bad)] erhält man nach Kristallisieren des Eindampfrückstands 0.610 g (85%) farblose Kristalle mit Schmp. 98–100°C (aus *n*-Pentan). – IR (KBr): 1726 cm^{-1} und 1682 (C=O), 1660 (C=O und C=C), 1595 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ [t, $J = 7.2$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.63–2.15 (m; 4H, CH_2 -7,8), 1.72 (d, $J = 6.9$ Hz; 3H, = CHCH_3), 2.93 [q, $J = 7.2$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3.60 (t, $J = 8.1$ Hz; 1H, 9-H), 3.77–3.95 (m; 2H, CH_2 -6), 4.97 (q, $J = 6.9$ Hz; 1H, = CHCH_3), 7.13–7.53 (m; 5H, C_6H_5). – MS: m/z (%) = 354 (14) [M^+], 243 (6) [$\text{M} - \mathbf{12a}$], 242 (5) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$], 112 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$], 111 (68) [$\mathbf{12a}^+$], 84 (12), 56 (35) [$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (354.5) Ber. C 67.77 H 7.39 N 15.81
Gef. C 67.66 H 7.42 N 15.94

(*E*)-3-[1-(Diethylamino)-1-propenyl]-5,6-dihydro-6-methylen-1,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4(1*H*,3*H*)-dion (**18**): Analog ergeben 1.12 g (4.01 mmol) 4,5-Dihydro-6-methyl-4-oxo-1,5-diphenyl-1,3,5-triazin-1-ium-2-olat⁶⁾ (**14**), 0.800 g (7.21 mmol) **12a**¹⁶⁾ und 40 ml Toluol [15 min, 100°C (Bad)] 1.19 g (76%) farblose Prismen mit Schmp. 95–97°C (aus *n*-Hexan). Die gleiche Reaktion, jedoch in siedendem Acetonitril ausgeführt, lieferte laut DC ausschließlich **18**. – IR (KBr): 1732 cm^{-1} und 1686 (C=O), 1627 s, und 1590

(C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ [t, $J = 7.2$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.72 (d, $J = 6.9$ Hz; 3H, = CHCH_3), 3.00 [q, $J = 7.2$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3.03 (s; 2H, = CH_2), 5.12 (q; $J = 6.9$ Hz; 1H, = CHCH_3), 7.25–7.63 (m; 10H, 2 C_6H_5). – MS: m/z (%) = 390 (10) [M^+], 375 (0.4) [$\text{M} - \text{CH}_3$], 361 (0.4) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$], 278 (3) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$], 112 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$], 56 (22).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (390.5) Ber. C 70.74 H 6.71 N 14.35
Gef. C 70.80 H 6.87 N 14.41

4-(Benzothiazol-2-yl)-4-methylallophanoyl]essigsäure-methylester (**23**): 2.34 g (10.0 mmol) **3**, 1.50 g (14.8 mmol) 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen¹⁸⁾ (**19**) und 80 ml Toluol [20 min, 80°C (Bad)] ergeben nach SC ($R_f = 0.60$) 1.08 g (35%) farblose, verfilzte Kristalle mit Schmp. 136–137°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3285 cm^{-1} (NH), 1739 (Ester-C=O), 1709 und 1686 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.52$ (s; 3H, NCH_3), 3.77 (s; 3H, OCH_3), 3.90 (s; 2H, CH_2), 7.13–7.53 (m; 2H, Aromaten-H), 7.62–7.87 (m; 2H, Aromaten-H), 12.68–12.95 (s, br.; 1H, NH, mit D_2O austauschbar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.8$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 141.48$ Hz; 1 C, NCH_3), 44.8 (td, $^1J_{\text{CH}} = 132.49$, $^3J_{\text{CH}} = 2.89$ Hz; 1 C, CH_2), 52.2 (q, $^1J_{\text{C}-\text{O}} = 147.44$ Hz; 1 C, OCH_3), 120.7 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 164.21$ Hz; 1 C, C-6'), 121.3 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 163.10$ Hz; 1 C, C-5'), 124.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.07$, $^3J_{\text{CH}} = 7.54$ Hz; 1 C, C-7'), 126.9 (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 160.36$, $^3J_{\text{CH}} = 7.85$, $^2J_{\text{CH}} = 1.32$ Hz; 1 C, C-4'), 130.6 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 10.70$, 7.05 Hz; 1 C, C-7'a), 149.6 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 9.73$, 6.61 Hz; 1 C, C-3'a), 150.5 (q, $^3J_{\text{CH}} = 2.79$ Hz; 1 C, C-2'), 163.9 (q, $^3J_{\text{CH}} = 3.52$ Hz; 1 C, 3'-C=O), 167.4 (qt, $^3J_{\text{CH}} = ^2J_{\text{CH}} = 4.0$ Hz; 1 C, Ester-C=O), 167.7 (t, $^2J_{\text{CH}} = 6.90$ Hz; 1 C, 1'-C=O). – MS: m/z (%) = 307 (1) [M^+], 233 (2) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 164 (100) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}^+$], 136 (58), 135 (48) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}^+$], 112 (21), 108 (16) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$], 101 (40) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^+$], 70 (55), 59 (20) [CO_2CH_3^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (307.3) Ber. C 50.81 H 4.26 N 13.67
Gef. C 50.59 H 4.29 N 13.46

CAS-Registry-Nummern

1: 5843-43-6 / 2: 16954-69-1 / 3: 114565-39-8 / 4: 38490-45-8 / 5: 114565-40-1 / 6: 67997-72-2 / 7: 114565-41-2 / 8: 57394-78-2 / 9: 114565-42-3 / 11a: 114581-57-6 / 11b: 114565-43-4 / 12a: 4231-35-0 / 12b: 5323-13-7 / 13a: 114565-48-9 / 13b: 114565-44-5 / 14: 55440-24-9 / 17: 114565-45-6 / 18: 114565-46-7 / 19: 867-89-0 / 23: 114565-47-8

¹⁾ Literaturzusammenstellung: H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 109.

²⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 115.

³⁾ H. Gotthardt, M. Riegels, *Chem. Ber.* **120** (1987) 445.

⁴⁾ H. Gotthardt, C. Flosbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 951, und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ R. A. Coburn, B. Bhooshan, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3868.

⁶⁾ R. A. Coburn, B. Bhooshan, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 187.

⁷⁾ H. Hagemann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 743.

⁸⁾ W. Stadlbauer, Th. Kappe, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3661.

⁹⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2079.

¹⁰⁾ R. Fuks, R. Buijle, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 585.

¹¹⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3247.

¹²⁾ A. J. Speziale, L. R. Smith, J. E. Fedder, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4306.

¹³⁾ R. A. Coburn, B. Bhooshan, R. A. Glennon, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3947.

¹⁴⁾ P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1514.

¹⁵⁾ M. Schenk, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **249** (1911) 476.

¹⁶⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 146, Elsevier, Amsterdam 1971.

¹⁷⁾ S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1209.

¹⁸⁾ H. Brederbeck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3081.